(1) Veröffentlichungsnummer: 0 591 102 A1

@ EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93810651.5

61 Int. Cl.5: C07D 307/83, C07C 59/64,

C08K 5/15

(22) Anmeldetag: 14.09.93

30) Priorität: 23.09.92 CH 2979/92

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : 06.04.94 Patentblatt 94/14

84 Benannte Vertragsstaaten : AT BE DE ES FR GB IT NL SE (1) Anmelder: CIBA-GEIGY AG Klybeckstrasse 141 CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder: Nesvadba, Peter, Dr. Route du Nord 5 CH-1723 Marly (CH)

- (54) 3-(2-Acyloxyethoxyphenyl)benzofuran-2-one als Stabilisatoren.
- (1), Verbindungen der Formel

worin R₁ substituiertes Carbonyl, m 1, 2, 3 oder 4 sind, als Stabilisatoren für organische Materialien gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau beschrieben.

Di vorliegende Erfindung betrifft neue 3-(2-Acyloxyethoxyphenyl)benzofuran-2-one, Zusammensetzungen, enthaltend ein organisches Material, bevorzugt ein Polymer und die neuen Stabilisatoren, sowie di Verwendung derselben zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

Einzelne 3-(Hydroxyphenyl)benzofuran-2-one und 3-(Acetoxyphenyl)benzofuran-2-one wurden beispielsweise von M. H. Hubacher, J. Org. Chem. <u>24</u>, 1949 (1959); J. Gripenberg et al, Acta Chemica Scandinavica <u>23</u>, 2583 (1969); M. Auger et al, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 4024 und J. Morvan et al, Bull. Soc. Chim. Fr. 1979, II-575 beschrieben.

Die Verwendung von einigen Benzofuran-2-onen als Stabilisatoren für organische Polymere ist beispielsweise aus US-A-4,325,863; US-A-4,338,244 und EP-A-415 887 bekannt.

Es wurde nun gefunden, dass eine ausgewählte Gruppe solcher Benzofuran-2-one sich besonders gut als Stabilisatoren für organische Materialien, die gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindlich sind, eignen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Verbindungen der Formel (1)

15

20

25

5

10

worin , wenn m 1 ist,

 R_1 Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkanoyl, C_3 - C_{25} -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{16} unterbrochenes C_3 - C_{25} -Alkanoyl; durch eine Di(C_1 - C_6 -alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C_2 - C_{25} -Alkanoyl; C_6 - C_9 -Cycloalkyl-carbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder durch C_1 - C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyl;

O U (CH₂)_n—(CH₂)

40

50

55 bedeutet, und wenn m 2 ist, R₁

darstellt, und wenn m 3 bedeutet, $R_1 C_4$ - C_{18} -Alkantricarbonyl, C_9 - C_{18} -Aryltricarbonyl,

oder

5

10

15

25

30

40

45

darstellt, und wenn m 4 ist,

 R_1 $C_{6^{\text{-}}}C_{18^{\text{-}}}$ Alkantetracarbonyl oder $C_{10^{\text{-}}}C_{18^{\text{-}}}$ Aryltetracarbonyl bedeutet,

bedeutet, worin R_1 wie oben für m = 1 angegeben definiert ist, R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)

darstellt, wobei R_4 nicht einen R st der Formel (2) bedeutet und R_1 wie oben für m = 1angegeben definiert ist, R7, R8, R9 und R10 unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C4-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy darstellen, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R7, R8, R9 und R10 Wasserstoff ist, R₁₁ Hydroxy,

[-0° + Mr+]

5

10

15

C₁-C₁₈-Alkoxy oder

$$-N_{R_{15}}^{R_{14}}$$

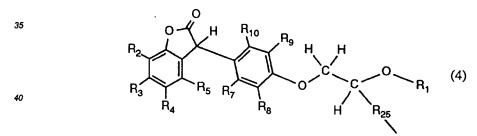
R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituierten C₅-C₈-Cycloalkylidenring bilden;

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellen,

R₁₆ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl bedeutet,

R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt,

R₁₈ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituiertes C7-C9-Phenylalkyl; durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R16 unterbrochenes unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₂₅-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R₁₈ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituierten C₅-C₁₂-Cycloalkylenring bilden; oder wenn R₆, R₁₇ und R₁₉ Wasserstoff sind, R₄ nicht den Rest der Formel (2) darstellt, m 1 und R₁ wie oben für m = 1 angegeben definiert ist, R₁₈ zusätzlich einen Rest der Formel (4)



bedeutet.

R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt, R₂₀ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂₁ eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkylen; C2-C18-Alkenylen, C2-C20-Alkyliden, C7-C20-Phenylalkyliden, C5-C8-Cycloalkylen, C7-C8-Bicycloalkylen, unsubstituiertes oder durch C1-C4-Alkyl substituiertes Phenylen,

oder s

darstellt, 55

50

R₂₂ Sauerstoff, -NH- oder

5 bedeutet,

15

45

55

R₂₃ C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl ist,

R₂₄ C₂-C₁₈-Alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen oder Phenylen darstellt,

R₂₅ eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkylen bedeutet,

M ein r-wertiges Metallkation ist,

m 1, 2, 3 oder 4 darstellt, wobei, wenn m 2,3 oder 4 ist, R₆ Wasserstoff bedeutet;

n 0, 1 oder 2 und

r 1,2 oder 3 darstellt.

Alkanoyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl, Octadecanoyl, Eicosanoyl oder Docosanoyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R₁ ist C₁-C₁₈-Alkanoyl. Eine speziell bevorzugte Bedeutung von R₁ ist C₂-C₄-Alkanoyl.

Alkenoyl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyl, 2-Butenoyl, 3-Butenoyl, Isobutenoyl, n-2,4-Pentadienoyl, 3-Methyl-2-butenoyl, n-2-Octenoyl, n-2-Dodecenoyl, iso-Dodecenoyl, Oleoyl, n-2-Octadecenoyl oder n-4-Octadecenoyl.

Durch eine Di(C₁-C₆-alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C₂-C₂₅-Alkanoyl bedeutet beispielsweise (CH₃CH₂O)₂POCH₂CO-, (CH₃O)₂POCH₂CO-, (CH₃CH₂O)₂POCH₂CO-, (CH₃CH₂O)₂POCH₂CO-, (CH₃CH₂O)₂POCH₂CH₂CO-, (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂O)₂PO

 C_8 - C_9 -Cycloalkylcarbonyl bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl ist bevorzugt.

Durch C_1 - C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyl bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyl, 2,3-Dimethylbenzoyl, 2,4-Dimethylbenzoyl, 2,5-Dimethylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 3,4-Dimethylbenzoyl, 3,5-Dimethylbenzoyl, 2-Methyl-6-ethylbenzoyl, 4-tert-Butylbenzoyl, 2-Etyhlbenzoyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyl oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyl.

C₄-C₁₈-Alkantricarbonyl bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methantricarbonyl, 1,1,2-Ethantricarbonyl, 1,2,3-Propantricarbonyl oder 1,2,3-Butantricarbonyl.

C₉-C₁₈-Aryltricarbonyl bedeutet beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonyl (abgleitet von Trimellitsäure) oder 1,3,5-Benzoltricarbonyl (abgeleitet von Trimesinsäure).

 C_{6} - C_{18} -Alkantetracarbonyl bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise 1,1,3,3-Propantetracarbonyl oder 1,2,3,4-Butantetracarbonyl.

 C_{10} - C_{18} -Aryltetracarbonyl bedeutet beispielsweise 1,2,4,5-Benzoltetracarbonyl (abgeleitet von Pyromellitsäure).

Alkyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1 ,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R_2 und R_4 ist beispielweise C_1 - C_{18} -Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R_4 ist C_1 - C_4 -Alkyl.

 C_TC_9 -Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, α -Methylbenzyl, α , α -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl. Benzyl ist bevorzugt.

Durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl oder 2,6-Diethylphenyl.

5

Unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl bedeutet beispielsweis Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. B vorzugt ist Cyclohexyl und tert-Butylcyclohexyl.

Alkoxy mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy.

Alkylthio mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Isopentylthio, Hexylthio, Hexylthio, Octylthio, Decylthio, Tetradecylthio, Hexadecylthio oder Octadecylthio.

Alkylamino mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Isobutylamino oder tert-Butylamino.

 $Di-(C_1-C_4-alkyl)$ amino bedeutet auch, dass die beiden Reste unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt sind wie beispielsweise Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino, Methyl-n-propylamino, Methylisopropylamino, Methyl-n-butylamino, Methylisopropylamino, Ethylisopropylamino, Ethyl-n-butylamino, Ethylisopropylamino, Ethyl-n-butylamino, Diethylamino, Disopropylamino, Isopropyl-n-butylamino, Isopropylisobutylamino, Di-n-butylamino oder Di-isobutylamino.

Alkanoyloxy mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyloxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy, Decanoyloxy, Undecanoyloxy, Dodecanoyloxy, Tridecanoyloxy, Tetradecanoyloxy, Pentadecanoyloxy, Hexadecanoyloxy, Hexadecanoyloxy, Octadecanoyloxy, Eicosanoyloxy oder Docosanoyloxy.

Alkanoylamino mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formylamino, Acetylamino, Propionylamino, Butanoylamino, Pentanoylamino, Hexanoylamino, Heptanoylamino, Octanoylamino, Nonanoylamino, Decanoylamino, Undecanoylamino, Dodecanoylamino, Tridecanoylamino, Tetradecanoylamino, Pentadecanoylamino, Hexadecanoylamino, Heptadecanoylamino, Octadecanoylamino, Eicosanoylamino oder Docosanoylamino.

Alkenoyloxy mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyloxy, 2-Butenoyloxy, 3-Butenoyloxy, Isobutenoyloxy, n-2,4-Pentadienoyloxy, 3-Methyl-2-butenoyloxy, n-2-Octanoyloxy, n-2-Dodecenoyloxy, iso-Dodecenoyloxy, Oleoyloxy, n-2-Octadecenoyloxy oder n-4-Octadecenoyloxy.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder $N-R_{18}$ unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy bedeutet beispielsweise CH_3-O-CH_2COO- , CH_3-S-CH_2COO- , $CH_3-NH-CH_2COO-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2COO-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2COO-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2COO-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_2O-$

 C_6 - C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyloxy, Cyclohexylcarbonyloxy oder Cyclooctylcarbonyloxy. Cyclohexylcarbonyloxy ist bevorzugt.

Durch C_1 - C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyloxy bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyloxy, 2,3-Dimethylbenzoyloxy, 2,5-Dimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethylbenzoyloxy, 3,4-Dimethylbenzoyloxy, 3,5-Dimethylbenzoyloxy, 2-Methyl-6-ethylbenzoyloxy, 4-tert-Butylbenzoyloxy, 2-Ethylbenzoyloxy, 2,4,6-Trimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyloxy oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyloxy.

Durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter C_5 - C_8 -Cycloalkylidenring, der vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen-Reste enthält, bedeutet beispielsweise Cyclopentyliden, Methylcyclopentyliden, Dimethylcyclopentyliden, Cyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, Dimethylcyclohexyliden, Trimethylcyclohexyliden, tert-Butylcyclohexyliden, Cycloheptyliden oder Cyclooctyliden. Bevorzugt ist Cyclohexyliden und tert-Butylcyclohexyliden.

Durch C₁-C₄-Alkyl substituierter C₅-C₁₂-Cycloalkylenring, der vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen-Reste enthält, bedeutet beispielsweise Cyclopentylen, Methylcyclopentylen, Dimethylcyclopentylen, Cyclohexylen, Methylcyclohexylen, Dimethylcyclohexylen, Trimethylcyclohexylen, tert-Butylcyclohexylen, Cycloheptylen, Cyclohectylen oder Cyclodecylen. Bevorzugt ist Cyclohexylen und tert-Butylcyclohexylen.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder $N-R_{16}$ unterbrochenes C_2-C_{25} -Alkyl bedeutet beispielsweise CH_3-O-CH_2- , CH_3-S-CH_2- , $CH_3-NH-CH_2-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2-$, $-CH_3-(O-CH_2CH_2-)_3O-CH_2-$ oder $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2-$.

Unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, α -Methylbenzyl, α , α -Dimethylbenzyl, 2-Phenylethyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 2,6-Dimethylbenzyl oder 4-tert-Butylbenzyl, Benzyl ist bevorzugt.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder $>N-R_{18}$ unterbrochenes unsubstituiertes od r am Phenylrest durch 1 bis $3 C_1-C_4$ -Alkyl substituiertes C_7-C_{25} -Phenylalkyl bedeutet einen verzweigten od r unverzweigten Rest wie beispielsweise Phenoxymethyl, 2-Methyl-phenoxymethyl, 3-Methyl-phenoxymethyl, 4-Methyl-phenoxymethyl, 2,4-Dimethyl-phenoxymethyl, Phenylthiomethyl, N-Methyl-N-phenyl-methyl, N-Ethyl-N-phenyl-methyl, 4-tert-Butyl-phenoxymethyl, 4-tert-Butyl-phenoxymethyl, 2,4-Di-tert-butyl-phenoxymethyl, 2,4-Di-tert-butyl-phenoxymethyl, Phenoxymethoxymethyl, Benzyloxymethyl, Benzyloxymethyl, N-Benzyloxymethyl, N-Benzyl-N-isopropyl-methyl.

C₁-C₁₈-Alkylen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen oder Octadecamethylen. Bevorzugt ist C₁-C₈-Alkylen.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder $\ensuremath{^{\circ}}\ensur$

 C_2 - C_{18} -Alkenylen bedeutet beispielsweise Vinylen, Methylvinylen, Octenylet hylen oder Dodecenylet hylen. Bevorzugt ist C_2 - C_8 -Alkenylen.

Alkyliden mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Ethyliden, Propyliden, Butyliden, Pentyliden, 4-Methylpentyliden, Heptyliden, Nonyliden, Tridecyliden, Nonadecyliden, 1-Methylethyliden, 1-Ethylpentyliden oder 1-Ethylpentyliden. Bevorzugt ist C₂-C₈-Alkyliden.

Phenylalkyliden mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Benzyliden, 2-Phenylethyliden oder 1-Phenyl-2-hexyliden. Bevorzugt ist C_7 - C_9 -Phenylalkyliden.

C₅-C₈-Cycloalkylen bedeutet eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei freien Valenzen und mindestens einer Ringeinheit und ist beispielsweise Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen oder Cyclooctylen. Bevorzugt ist Cyclohexylen.

C_TC₈-Bicycloalkylen bedeutet beispielsweise Bicycloheptylen oder Bicyclooctylen.

Unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenylen bedeutet beispielsweise 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen.

 C_2 - C_{18} -Alkylen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Dodecamethylen oder Octadecamethylen. Bevorzugt ist C_2 - C_8 -Alkylen.

Ein ein-, zwei- oder drei-wertiges Metallkation ist vorzugsweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Aluminium-Kation, beispielsweise Na+, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ oder Al⁺⁺⁺.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin wenn m 1 ist,

15

20

30

40

45

 R_1 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_{18} -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{16} unterbrochenes C_3 - C_{18} -Alkanoyl; durch eine Di(C_1 - C_8 -alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C_2 - C_{18} -Alkanoyl; C_8 - C_9 -Cydoalkyl-carbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder durch C_1 - C_8 -Alkyl substituiertes Benzoyl;

5 bedeutet,

25

30

40

45

 R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_{18} -Alkanoyloxy, C_1 - C_{18} -Alkanoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, oder wenn R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

 R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} Wasserstoff ist, R_{12} und R_{13} Methylgruppen sind oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_5 - C_8 -Cycloalkylidenring bilden,

R₁₈ Wasserstoff, Phenyl, C₁-C₁₈-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C1₈-Alkyl; Benzyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₇-C₁₈-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R₁₈ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituierten C₅-C₈-Cycloalkylenring bilden, R₂₁ eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkylen; C₂-C₁₂-Alkenylen, C₂-C₁₂-Alkylen, C₇-C₁₂-Phenylalkyliden, C₆-C₈-Cycloalkylen, C₇-C₈-Bicycloalkylen oder Phenylen darstellt, R₂₄ C₂-C₁₂-Alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen oder Phenylen bedeutet, und R₂₅ eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkylen darstellt.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (1), worin mindestens zwei der Reste R_2 , R_3 , R_4 und R_5 Wasserstoff sind.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin R₃ und R₆ Wasserstoff sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy darstellen, oder ferner die Reste R_2 und R_3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin m 1 oder 2 bedeutet.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (1), worin R_{18} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkyl; durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_7 - C_{12} -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen C_6 - C_8 -Cycloalkylenring bilden.

Auch von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (1), worin, wenn m 1 ist, R_1 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkanoyl, C3-C12-Alkenoyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C_3 - C_{12} -Alkanoyl; durch eine Di(C_1 - C_6 -alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C_2 - C_{12} -Alkanoyl; C_6 - C_9 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl,

bedeutet,

 R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Alkanoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste

 R_2 und R_3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, oder wenn R_3 , R_6 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R₁₂ und R₁₃ M thylgruppen sind oder zusammen mit dem C-Atom, an das si gebunden sind, einen C₅-C₈-Cycloalkylidenring bilden,

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkyl; durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₇-C₁₂-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R₁₈ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen C₅-C₈-Cycloalkylenring bilden,

R₂₁ C₁-C₁₂-Alkylen, Phenylen oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkylen darstellt, R₂₃ C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet,

R₂₄ C₂-C₁₂-Alkylen, oder Phenylen darstellt,

 R_{25} C_1 - C_8 -Alkylen oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkylen bedeutet, und m 1, 2 oder 3 darstellt.

Speziell von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (1), worin, wenn m 1 ist,

 R_1 Wasserstoff, C_1 - C_1 8-Alkanoyl, C_3 - C_4 -Alkanoyl, durch eine Di(C_1 - C_4 -alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C_2 - C_4 -Alkanoyl; Cyclohexylcarbonyl, Benzoyl,

oder

30

35

40

15

O --- C - R₂₂-- R₂₃

bedeutet, und wenn m 2 ist, R₁

darstellt

45 R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet,

 R_3 Wasserstoff ist, oder ferner die Reste R_2 und R_3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden,

 R_4 C_1 - C_4 -Alkyl oder Cyclohexyl darstellt, oder wenn R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet, worin R_1 wie oben für m=1 angegeben definiert ist,

50 R₅ Wasserstoff bedeutet,

 R_8 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3) darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet und R_1 wie oben für m = 1 angegeben definiert ist,

R7 Wasserstoff bedeutet,

 $R_8 \ und \ R_9 \ unabhängig \ voneinander \ Wasserstoff, \ C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl \ oder \ C_1\text{-}C_4\text{-}Alkoxy \ darstellen,}$

55 R₁₀ Wasserstoff bedeutet,

 R_{12} und R_{13} Methylgruppen sind oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cyclohexylidenring bilden,

R₁₇ Wasserstoff darstellt,

 R_{18} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkyl; oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Cyclohexylenring bilden,

R₁₉ Wasserstoff darstellt,

R₂₀ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist,

R₂₁ C₁-C₈-Alkylen, durch Schwefel unterbrochenes C₂-C₈-Alkylen; oder Phenylen darstellt,

R₂₂ -NH- oder

bedeutet,

10

20

25

30

35

40

45

50

55

5 R₂₃ C₁-C₄-Alkyl darstellt,

R₂₄ C₄-C₈-Alkylen bedeutet,

m 1 oder 2 darstellt, und

n 0 oder 2 bedeutet.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden.

Beispielsweise, und dies ist bevorzugt, wird ein Phenol der Formel (5),

(5)
$$R_3$$
 R_4 R_5 R_7 R_8 R_{10} R_{17} R_{17} R_{19} R_{18} R_{19}

worin R_2 , R_3 , R_4 und R_6 die angegebenen Bedeutungen haben, mit einem am Phenylring substituierten Mandelsäure-Derivat der Formel (6), worin R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{17} , R_{18} und R_{19} die angegebenen Bedeutungen haben, und wenn R_{17} und R_{19} Wasserstoff sind, R_{18} zusätzlich einen Rest der Formel (10)

HOOC
$$R_{10}$$
 R_{10} R_{9} H H R_{25} H R_{25}

bedeutet, worin R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{25} die angegebenen Bedeutungen haben, bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 130 bis 200°C in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter leichtem Vakuum, zu Verbindungen der Formel (7)

$$R_{2}$$
 R_{3}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{7}
 R_{8}
 R_{18}
 R_{19}
 R_{19}
 R_{19}
 R_{19}

umgesetzt. Bevorzugt wird di R aktion in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Essigsäure, Propionsäure oder Ameisensäure in einem Temperaturbereich von 50 bis 130°C durchgeführt. Die Reaktion kann durch Zusatz einer Säure wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Methansulfonsäure katalysiert werden. Die Umsetzung kann z.B. in der Weise durchgeführt werden, wie sie in den in der Beschreibungseinleitung angegebenen Literaturstellen beschrieben ist.

Die durch diese Umsetzung rhaltenen Alkohole der Formel (7), können nach allgemein bekannten Veresterungsmethoden, z.B. gemäss Organikum 1986, Seite 402-408, beispielsweise durch Acylierung mit einem Säurechlorid oder Säureanhydrid der Formel R₁¹Cl bzw. R₁¹-O-R₁¹, worin R₁¹ für R₁ mit Ausnahme von Wasserstoff steht, zu den Verbindungen der Formel (1) verestert werden. Wird als Reagens anstelle eines Säurechlorids ein Isocyanat der Formel R₂₃-N=C=O verwendet, werden die entsprechenden Carbamate der Formel (1) erhalten, worin R₁ einen Rest

bedeutet.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) können in verschiedenen Kristallmodifikationen vorliegen.

Die Alkohole der Formel (7) können ebenfalls nach allgemein bekannten Umeresterungsmethoden, z.B. gemäss Organikum 1986, Seite 388, beispielsweise durch Umesterung mit

30

35

15

20

25

zu den Verbindungen der Formel (1) umgesetzt werden. Das bei der Reaktion entstehende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert.

Die 3-(2-Hydroxyethoxyphenyl)benzofuran-2-one der Formel (7) können auch ohne Isolierung oder Reinigung direkt mit Säurechloriden oder Säureanhydriden zu den 3-(2-Acyloxyethoxyphenyl)benzofuran-2-onen der Formel (1) umgesetzt werden.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (5) und (6) erfolgt bevorzugt durch Kochen der beiden Komponenten in einem Carbonsäure Lösungsmittel wie beispielsweise Essigsäure oder Propionsäure. Das Reaktionswasser wird durch Destillation, vorteilhaft durch azeotrope Destillation oder durch Zugabe des bezüglich Lösungsmittel entsprechenden Säurechlorids, beispielsweise Acetylchlorid oder Propionylchlorid, oder Säureanhydrids, beispielsweise Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid, entfernt. Als Produkte fallen dann die entsprechenden 3-(2-Acyloxyethoxyphenyl)benzofuran-2-one der Formel (1) an.

Die 3-(2-Hydroxyethoxyphenyl)benzofuran-2-one der Formel (7) sind auch durch Hydrolyse oder Alkoholyse der 3-(2-Acyloxyethoxyphenyl)benzofuran-2-one der Formel (1) erhälflich. Die Reaktion wird bevorzugt in rückflussierendem Methanol, dem konzentrierte Salzsäure zugegeben wird, durchgeführt.

Die Phenole der Formel (5) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden. Bisphenolverbindungen der Formel (8)

HO
$$R_2$$
 R_2 OH R_{12} R_{13}

55

50

können gemäss Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 6/1c, 1030, hergestellt werden.

4-(2-Hydroxyethoxy)mandelsäuren sind in der Literatur weitgehend unbekannt. Einzig die unsubstituierte 4-(2-Hydroxyethoxy)mandelsäure ist in EP-A-146 269 und EP-A-397 170 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Verbindungen der Formel (9)

10

worin R7, R8, R9 und R10 unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C4-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy darstellen, mit $der\ Bedingung,\ dass\ mindestens\ einer\ der\ Reste\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und,\ wenn\ R_7,\ R_8,\ R_9\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ ist,\ und\ R_{10}\ Wasserstoff\ is$ R₁₀ gleichzeitig Wasserstoff sind,

entweder R₁₇, R₁₈ oder R₁₉ von Wasserstoff verschieden ist,

R₁₆ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl bedeutet,

R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt,

R₁₆ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C2-C25-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylring durch 1 bis 3 C1-C4-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl; durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₈ unterbrochenes unsubstituiertes oder am Phenylring durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₂₆-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R18 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituierten C₅-C₁₂-Cycloalkylenring bilden; oder wenn R₁₇ und R₁₉ Wasserstoff sind, R¹₁₈ zusätzlich einen Rest der Formel (10)

HOOC

$$R_{10}$$
 R_{10}
 R_{9}
 R_{9}
 R_{9}
 R_{9}
 R_{9}
 R_{10}
 R_{10}

bedeutet.

5

20

25

30

35

50

R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt, und

R₂₅ eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkylen bedeutet.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (9), worin

R18 Wasserstoff, Phenyl, C1-C18-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C2-C18-Alkyl; Benzyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₇-C₁₈-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R¹₁₈ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituierten C₅-C₈-Cycloalkylenring bilden, und

R25 eine direkte Bindung, C1-C12-Alkylen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder N-R16 unterbrochenes C2-C12-Alkylen bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel (9), worin R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (9), worin

R₁₇ Wasserstoff darstellt,

 $R_{18}^{1} \ Wasserstoff, \ C_{1}\text{-}C_{12}\text{-}Alkyl, \ durch \ Sauerstoff \ oder \ Schwefel \ unterbrochenes \ C_{2}\text{-}C_{12}\text{-}Alkyl; \ durch \ Sauerstoff \ oder \ Sauerstoff \ oder \ Schwefel \ unterbrochenes \ C_{2}\text{-}C_{12}\text{-}Alkyl; \ durch \ Sauerstoff \ oder \ Sauerstoff \ oder \ Schwefel \ unterbrochenes \ C_{2}\text{-}C_{12}\text{-}Alkyl; \ durch \ Sauerstoff \ oder \ Schwefel \ unterbrochenes \ Oder \ od$ oder Schwefel unterbrochenes C₇-C₁₂-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R¹₁₈ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen C5-C8-Cycloalkylenring bilden, und

R₂₅ C₁-C₈-Alkylen oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₈-Alkylen bedeutet.

Speziell von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (9), worin

R₇, R₁₀, R₁₇ und R₁₉ Wasserstoff darstellen, und

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₈-Alkyl; durch Sauerstoff unterbrochenes C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R₁₈ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Cyclohexylenring bilden.

Die Verbindungen der Formeln (6) und (9) können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden. Sowohl EP-A-146 269 als auch EP-A-397 170 beschreiben die Alkylierung der 4-Hydroxymandelsäure der Formel (11), worin R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} Wasserstoff bedeutet, mit Bromethanol unter basischen Bedingungen zur 4-(2-Hydroxyethoxy)mandelsäure.

10

15

20

5

(11)
$$R_{10}$$
 R_{10} R_{10

Des weiteren wurde nun gefunden, dass die Umsetzung von 4-Hydroxymandelsäuren der Formel (11) mit Epoxiden der Formel (12) sehr leicht und in guten Ausbeuten zu den 4-(2-Hydroxyethoxyphenyl)mandelsäuren der Formeln (6) und (9) erfolgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein neues Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (6),

25

30

HOOC
$$R_{10}$$
 R_{9} H R_{17} OH (6) R_{18} R_{19}

worin die allgemeinen Symbole wie in Formel (1) definiert sind und wenn R_{17} und R_{19} Wasserstoff sind, R_{18} zusätzlich einen Rest der Formel (10)

45

40

HOOC
$$R_{10}$$
 R_{10} R_{9} H H R_{25} OH (10)

50

bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine 4-Hydroxymandelsäure der Formel (11) mit einem Epoxid der Formel (12),

(11)
$$R_{10}$$
 R_{10} R_{10

worin die Reste R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{17} , R_{18} und R_{19} die gleiche Bedeutung haben wie für Formel (1) beschrieben, und wenn R_{17} und R_{19} Wasserstoff sind, R_{18} in Formel (12) zusätzlich einen Rest der Formel (10) oder einen Rest der Formel (16)

$$\begin{array}{cccc}
H, & O, & R_{19} \\
C, & C, & C, & C \\
R_{17}, & R_{25}, & C \\
\end{array}$$
(16)

bedeutet, zu Verbindungen der Formel (6) umgesetzt wird.

Von besonderem Interesse ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (6), worin R₁₈ die gleiche Bedeutung hat wie für Formel (1) beschrieben.

Die bevorzugten Reste R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{17} , R_{18} und R_{19} im Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (6) sind die gleichen wie sie für die Verbindung der Formel (1) beschrieben sind.

Die Reaktion wird bevorzugt in Gegenwart einer Base in einem Temperaturbereich von 20 bis 200°C, insbesondere 50 bis 150°C, und unter leichtem Druck durchgeführt.

Die eingesetzte Base, beispielsweise Natriumhydroxid, wird in equimolaren Mengen bezüglich eingesetzter 4-Hydroxymandelsäure oder einem leichten Ueberschuss, insbesondere einem Ueberschuss von 1 bis 30 %, verwendet. Wird die 4-Hydroxymandelsäure in Form ihrer Salze eingesetzt, insbesondere Natriumsalze, wird entsprechend weniger Base verwendet.

Die Reaktion kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Verwendung eines Lösungsmittels, insbesondere Wasser, ist jedoch bevorzugt.

Ein besonders bevorzugtes Epoxid der Formel (12) ist Ethylenoxid.

In einem besonders bevorzugten Verfahren wird das Epoxid in einem molaren Ueberschuss von 1 bis 80 %, insbesondere 10 bis 60 %, bezüglich der eingesetzten 4-Hydroxymandelsäure der Formel (10) verwendet.

Die am Phenylring substituierten Mandelsäuren der Formel (11) sind in der Literatur bekannt oder können beispielsweise gemäss W. Bradley et al, J. Chem. Soc. 1956, 1622;

EP-A-146269, EP-B-182507 (Beispiel 1, Seite 4) oder DE-A-2 944 295 in analoger Weise hergestellt werden.

Die Epoxide der Formel (12) sind in der Literatur bekannt oder können leicht durch Oxidation der entsprechenden Olefine mit Persäuren erhalten werden. Das besonders bevorzugte Ethylenoxid wird grosstechnisch hergestellt. Ebenfalls bevorzugt ist die Alkylierung eines Alkohols oder Phenols R₁₈ OH mit Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-epoxy-propan) zu den Epoxiden der Formel

wobei der Rest -CH₂OR₁₈ in den Definitionsbereich von R₁₈ fällt.

Selbstverständlich können auch die am Phenylring substituierten 4-Hydroxymandelsäuren der Formel (11) bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 130 bis 200°C in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter leichtem Vakuum, zuerst zu Verbindungen der Formel (13)

55

50

5

10

15

20

30

35

40

5

10

15

55

umgesetzt werden. Bevorzugt wird die Reaktion in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Essigsäure, Propionsäure oder Ameisensäure in einem Temperaturbereich von 50 bis 130°C durchgeführt. Die Reaktion kann durch Zusatz einer Säure wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Methansulfonsäure katalysiert werden. Die Umsetzung kann z.B. in der Weise durchgeführt werden, wie sie in den in der Beschreibungseinleitung angegebenen Literaturstellen beschrieben ist.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (13) mit entweder den Epoxiden der Formel (12) oder Haloethanol (Bromethanol oder Chlorethanol) liefert anlog wie oben beschrieben die 3-(2-Hydroxyethoxyphenyl)benzofuran-2-one der Formel (7).

Die Dimerisierung der Verbindungen der Formel (14) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), worin R₆ eine Gruppe der Formel (3) ist [Verbindungen der Formel (15)] erfolgt durch Oxidation mit beispielsweise Jod unter basischen Bedingungen in einem organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Als Base eignet sich besonders Natriumethylat, als Lösungsmittel Ethanol und Diethylether.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) eignen sich zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau.

Beispiele für derartige Materialien sind:

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE).

Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

- a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).
- b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich einen oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, Vlb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, Ila und/oder Illa sind. Die Aktivatoren können beipielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.
- 2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).
- 3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten- 1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat- Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.
- Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
 - 5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
 - 6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Malein-säureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
 - 7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α-Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA-oder AES-Polymere bekannt sind.
 - 8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chlorsulfoniertes

Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

- 9. Polymere, die sich von α,β-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
 - 10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-VinylhalogenidCopolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
 - 11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
- 12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.
 - 13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
- 20 14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
 - 15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
- 16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genanntenPolyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte
 - 17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.
- 18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester. 19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
- 40 20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

10

50

- Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
 Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
- 23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gsättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
 - 24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.
 - 25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
 - 26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z.B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.
 - 27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
 - 28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS,

PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Oele und Wachse, oder Oele, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z.B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z.B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wässrige Emulsionen.

30. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher auch Zusammensetzungen enthaltend ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenes organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formel (1).

Bevorzugte organische Materialien sind Polymere, z.B. synthetische Polymere, insbesondere thermoplastische Polymere. Besonders bevorzugt sind Polyacetale oder Polyolefine, z.B. Polypropylen oder Polyethylen.

Besonders hervorzuheben ist die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen gegen thermischen und oxidativen Abbau, vor allem bei thermischer Belastung, wie sie bei der Verarbeitung von Thermoplasten auftritt. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind daher hervorragend als Verarbeitungsstabilisatoren einzusetzen.

Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel (1) dem zu stabilisierenden Material in Mengen von 0,0005 bis 5 %, insbesondere 0,001 bis 2 %, beispielsweise 0,01 bis 2 %, zugesetzt, bezogen auf das Gewicht des zu stabilisierenden organischen Materials.

Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (1) können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen weitere Costabilisatoren enthalten, wie beispielsweise die folgenden:

1. Antioxidantien

5

25

30

35

40

45

50

- $\begin{array}{lll} \underline{1.1.} & Alkylierte \ Monophenole, \ z.B. \ 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, \ 2-butyl-4,6-di-methylphenol, \ 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, \ 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, \ 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, \ 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, \ 2-(\alpha-Methylcyclo-hexyl)-4,6-dimethylphenol, \ 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, \ 2,4-Di-cyclopexylphenol, \ 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, \ 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, \ 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, \ 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol \ und \ Mischungen \ davon. \end{array}$
- 1.2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
- 1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-pdrochinon, 2,6-Di-tert-butyl-4-pdrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.
- 1.4. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3-,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-di-methyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.
- 1.6. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-di-thioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.
- 1.7. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxy-benzyl)-

malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

- 1.8. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
- 1.9. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl4-hydroxy-anilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin,1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimet hylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin,1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin,1,3,5-Tris-(3,5-dicyclo hexy-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
- 1.10. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-ditert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsaure-monoethylesters.
- 1.11. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 1.12. Ester der β-(3.5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehr wertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.13. Ester der β-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.14. Ester der β-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsa<u>ure</u> mit ein- oder mehr wertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxals<u>aurediamid</u>, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.
- 1.15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.16. Amide der β -(3,S-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

2.1.-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Ditert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl) phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl) phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl) phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl) phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-benztriazol, 2-(3'-te

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

- 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, und 2-(3' tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isoocty-loxycarbonylethyl)phenyl-benztriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-t tramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-
- benztriazol mit Polyethyl nglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-phenyl.
- 2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Penzyloxy-, 4-Z',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
- 2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
- 2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β , β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano-, β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy-, β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
- 2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetra-methylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.
- 2.6. Sterisch behinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl- 4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamet hylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.
- 2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5,di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylamino-propyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituier-ten Oxaniliden.
- 2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.
- 3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.
- 4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphi-

5

10

15

20

25

30

40

te, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Disodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-di-benz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit, 5. Peroxidzerstörende Verbindunnen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat. 6. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

- 8. Nukleierungsmittel, wie z.B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.
- 9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit.
- 10. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Die Costabilisatoren werden beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, zugesetzt.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) können insbesondere zusammen mit phenolischen Antioxidantien eingesetzt werden. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten daher vorzugsweise neben Verbindungen der Formel (1) phenolische Antioxidantien, insbesondere solche, wie sie in den obigen Punkten 1.1 bis 1.16 aufgelistet sind.

Andere bevorzugte Zusammensetzungen enthalten neben den Verbindungen der Formel (1) mindestens ein organisches Phosphit oder Phosphonit.

Die Einarbeitung der Verbindungen der Formel (1) sowie gegebenenfalls weiterer Additive in das polymere, organische Material erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das polymere, organische Material, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die Verbindungen der Formel (1) können auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können in reiner Form oder in Wachsen, Oelen oder Polymeren verkapselt in das zu stabilisierende Material eingearbeitet werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können auch auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden. Sie sind in der Lage, andere Zusätze (z.B. die oben angegebenen herkömmlichen Additive) bzw. deren Schmelzen zu verdünnen, so dass sie auch zusammen mit diesen Zusätzen auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden können. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe durch Aufsprühen während der Desaktivierung der Polymerisationskatalysatoren, wobei z.B. der zur Desaktivierung verwendete Dampf zum Versprühen verwendet werden kann.

Bei kugelförmig polymerisierten Polyolefinen kann es z.B. vorteilhaft sein, die Verbindungen der Formel (1), gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven, durch Aufsprühen zu applizieren.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der Formel (1) zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitte.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man diesem mindestens eine Verbindung der Formel (1) einverleibt oder auf dieses aufbringt.

Wie bereits hervorgehoben, werden die erfindungsgemässen Verbindungen besonders vorteilhaft als Stabilisatoren in Polyolefinen eing setzt, vor allem als Thermostabilisatoren. Ausgezeichnete Stabilisierung wird z.B. dann erhalten, wenn man sie in Kombination mit organischen Phosphiten oder Phosphoniten einsetzt. Dabei weisen die erfindungsgemässen Verbindungen den Vorteil auf, dass sie bereits in ausserordentlich geringen Mengen wirksam sind. Sie werden z.B. in Mengen von 0,0001 bis 0,015, insbesondere 0,0001 bis 0,008 Gew. % bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Das organische Phosphit oder Phosphonit wird zw ckmässig in iner Menge von 0,01 bis 2, insbesondere 0,01 bis 1 Gew. %, ebenfalls bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Als organische Phosphite bzw. Phosphonite werden vorzugsweise solche eingesetzt, wie sie in DE-A-4 202 276 beschrieben sind. Siehe dort insbesondere die Patentansprüche, die Beispiele sowie die Seiten 5, letzter Absatz bis Seite 8. Besonders zweckmässige Phosphite und Phosphonite sind auch Punkt 4 der obigen Auflistung von Costabilisatoren zu entnehmen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: Herstellung von 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (Verbindung (101), Tabelle 1).

10

15

35

40

50

55

Eine unter Stickstoffatmosphäre gerührte Suspension von 154,7 g (0,75 Mol) 2,4-Di-tert-butyl-phenol und 106,1 g (0,50 Mol) 4-(2-Hydroxyethoxy)-mandelsäure (Verbindung (201), Beispiel 10, Tabelle 2) in 200 ml mit Salzsäure-Gas gesättigter Essigsäure wird während 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Essigsäure wird anschliessend am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand mit 15 ml (0,21 Mol) Acetylchlorid versetzt und während 20 Minuten bei 120°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird erneut am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand mit 400 ml Methanol versetzt und bei ca. -8°C stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle werden filtriert, mit 250 ml kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Es resultieren 176,3 g (83 %) 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, Smp. 93-96°C (Verbindung (101), Tabelle 1). Umkristallisation aus Ligroin liefert die Verbindung (101) in zwei Kristallformen. Kristallform A: Smp. 75-78°C, Schmelzenthalpie 62,4 Joule/g. Kristallform B: Smp. 93-96°C, Schmelzenthalpie 118,2 Joule/g.

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus den entsprechenden Phenolen (beispielsweise 4-tert-Butyl-phenol, 1-Naphtol, 2-(Hexadec-2-yl)-4-tert-butyl-phenol oder 2,4-Dicyclohexyl-phenol), Mandelsäuren (Beispiele 10 und 11), Carbonsäure-Lösungsmittel (beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure) und Säurechlonden die Verbindungen (102), (103), (104), (112), (118), (123), (127), (128), (136), (137), (138), (139) und (140) hergestellt (vgl. Tabelle 1). Die Verbindung (123) wird in Ameisensäure anstelle von Essigsäure ohne Zugabe eines Säurechlorids hergestellt.

Beispiel 2: Herstellung von 3-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-5-methyl-benzofuran-2-on (Verbindung (119), Tabelle 1).

Eine Suspension von 8,5 g (40,0 mMol) 4-(2-Hydroxyethoxy)-mandelsäure (Verbindung (201), Beispiel 10, Tabelle 2) und 12,0 g (110 mMol) p-Kresol wird unter Stickstoffatmosphäre während 75 Minuten bei 180°C gehalten, wobei das gebildete Wasser abdestilliert.

Das überschüssige p-Kresol wird anschliessend am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem Dichlormethan/Ethylacetat = 9:1 liefert 6,6 g (58 %) 3-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-5-methylbenzofuran-2-on, gelbliches Harz (Verbindung (119), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 2 werden aus den entsprechenden Phenolen und Mandelsäuren (Beispiel 12) die Verbindungen (113) und (114) hergestellt (vgl. Tabelle 1).

Beispiel 3: Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Tabelle 1).

a) Durch Hydrolyse von 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (Beispiel 1, Verbindung (101), Tabelle 1).

Eine Lösung von 170 g (0,40 Mol) 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (Beispiel 1) in 1000 ml Methanol und 40 ml konzentrierter Salzsäure wird während 15 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend durch Abdestillieren von ca. 600 ml Methanol aufkonzentriert und im Kühlschrank stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle werden filtriert, mit 200 ml kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Es resultieren 137,5 g (90 %) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, Smp. 132-135 (Verbindung (105), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 3a wird aus Verbindung (104) (Beispiel 1) das 5,7-Di-tert-butyl-3-[3,5-dimethyl-

4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (106), Tabelle 1) hergestellt.

10

20

45

b) Durch Hydroxyethylierung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-hydroxyphenyl)-benzofuran-2-on.

Zu einer auf 80°C gewärmten Lösung von 3,38 g (10,0 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-hydroxyphenyl)-benzofuran-2-on in 30 ml 1N Natriumhydroxid-Lösung wird 1,0 ml (15,0 mMol) 2-Chlorethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend noch 2 Stunden bei 80°C gehalten, dann mit 50 ml 1N Salzsäure v rsetzt, 1 Stunde nachgerührt, abgekühlt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Kristallisation des Rückstandes aus 8 ml Ethanol und 2 ml Wasser liefert 2,34 g (61 %) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on Smp. 132-135°C (Verbindung (105), Tabelle 1).

Das als Ausgangsmaterial benötigte 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-hydroxyphenyl)-benzofuran-2-on wird folgendermassen hergestellt:

Ein Gemisch von 103,2 g (0,50 Mol) 2,4-Di-tert-butylphenol und 102,4 g (0,55 Mol) 4-Hydroxymandelsäure Monohydrat in 100 ml Essigsäure wird unter Stickstoffatmosphäre während 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend mit 140 ml 50 % wässriger Essigsäure verdünnt, abgekühlt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird mit weiteren 200 ml 50 % wässriger Essigsäure gewaschen und anschliessend getrocknet. Es resultieren 95,9 g (57 %) 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-hydroxyphenyl)benzofuran-2-on, Smp. 187-190°C.

Beispiel 4: Herstellung von 1,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (107), Tabelle 1).

Eine Suspension von 11,4 g (30 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Beispiel 3) und 9,4 g (31 mMol) Stearoylchlorid in 60 ml Toluol wird während 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es resultieren 17,3 g (89 %) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, Smp. 54-60°C (Verbindung (107), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 4 werden aus den entsprechenden Benzofuranonen und Säurechloriden die Verbindungen (108), (121), (122), (124), (125), (133), (134) und (141) hergestellt.

Beispiel 5: Herstellung des Terephtalsäureester-Derivats (Verbindung (111), Tabelle 1).

Eine Suspension von 4,0 g (20 mMol) Terephtalsäuredimethylester, 16,0 g (42 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Beispiel 3) und 300 mg Dibutylzinnoxid wird unter Stickstoffatmosphäre während 30 Minuten bei 170°C gerührt, wobei das entstehende Methanol abdestilliert. Anschliessend wird die Temperatur auf 240°C erhöht und noch 1,5 Stunden unter leichtem Vakuum (50 mbar) weitergerührt. Nach dem Entfernen des Heizbades werden durch den Kühler zur Schmelze 20 ml Chlorbenzol und danach 75 ml Isopropanol gegossen. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis/Wasser abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit kaltem Isopropanol gewaschen und getrocknet. Es resultieren 15,6 g (87 %) der Verbindung (111) (Tabelle 1), Smp. 248-251°C.

In Analogie zu Beispiel 5 werden aus den entsprechenden Estern und Benzofuranonen die Verbindungen (109), (110), (115), (117), (120), (142), (143) und (144) hergestellt.

Beispiel 6: Herstellung des Bernsteinsäureester-Derivats (Verbindung (116), Tabelle 1).

Eine Suspension von 7,65 g (20,0 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Beispiel 3), 1,0 g (10,0 mMol) Bernsteinsäureanhydrid und 1 Tropfen Methansulfonsäure wird unter Stickstoffatmosphäre während 30 Minuten bei 150°C gehalten. Anschliessend wird unter leichtem Vakuum (50 mbar) noch 2 Stunden bei 150°C weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem Dichlormethan/Hexan = 19:1 chromatographiert. Kristallisation der reinen Fraktionen aus Ethanol liefert 6,5 g (77 %) der Verbindung (116) (Tabelle 1), Smp. 145-163°C.

In Analogie zu Beispiel 6 wird ausgehend von Thiodipropionsäure anstelle von Bernsteinsäureanhydrid die Verbindung (131) hergestellt.

Beispiel 7: Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-methylaminocarboxyethoxy)-phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (129), Tabelle 1).

Eine Suspension von 3,83 g (10,0 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Beispiel 3), 0,60 ml (10,0 mMol) Methylisocyanat und 100 mg Dibutylzinnoxid wird wäh-

rend 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Kristallisation des Rückstandes aus 10 ml Ethanol liefert 2,3 g (52 %) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-methylamino-carboxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, Smp. 115-121°C (Verbindung (129), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 7 wird ausgehend von einem halben Aequivalent H xamethylendiisocyanat anstelle von Methylisocyanat die Verbindung (132) hergestellt.

Beispiel 8: Herstellung der Verbindung (130) (Tabelle 1).

5

35

40

45

50

55

Eine Suspension von 11,5 g (30,0 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Beispiel 3), 5,3 ml (90,0 mMol) Methylisocyanat und 200 mg Dibutylzinnoxid in 25 ml Toluol wird während 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend am Vakumrotationsverdampfer eingeengt. Zweimalige Umkristallisation des Rückstandes aus jeweils 25 ml Methanol liefert 8,9 g (59 %) der Verbindung (130), Smp. 142-144°C.

Beispiel 9: Herstellung von 3,3'-Bis-[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on] (Verbindung (135), Tabelle 1).

Zu einer Natriumethylat-Lösung, hergestellt durch Zugabe von 0,69 g (30,0 mMol) Natrium in 40 ml absolutem Ethanol, wird unter Stickstoffatmosphare 11,48 g (50 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-hydroxyet-hoxy)phenyl]-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Beispiel 3) gegeben. Anschliessend wird bei Raumtemperatur während ca. 10 Minuten eine Lösung von 3,8 g (15,0 mMol) Jod in 40 ml Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 Minuten nachgerührt, danach mit 200 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert Die organischen Phasen werden abgetrennt, mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Kristallisation des Rückstandes aus Ligroin/Dichlormethan liefert 10,3 g (90 %) des 3,3'-Bis-[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)-benzofuran-2-on], Smp. 212-218°C (Verbindung (135), Tabelle 1).

Die strukturelle Abkürzung der Formeln in Tabelle 1 und 2, wie beispielsweise

Tabelle 1:

| 5 | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
|-----------|-----|---|--------------|--------------------------------------|--------------|
| 10 | 101 | H ₃ C, CH ₃ O O H O CH ₃ H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ CH ₃ | 93-96 | 73,56 7,60 73,54 7,60 | 83 |
| 20 | 102 | H ₃ C CH ₃ CH ₂ CH ₃ H ₃ C CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ | 55-60 | 73,95 7,81 73,84 7,88 | 87 |
| <i>30</i> | 103 | H ₃ C CH ₃ O O H O CH ₃ H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ CH ₃ | 124-128 | 73,95 7,81 73,84 7,82 | 70 |
| 40 45 | 104 | H ₃ C CH ₃ O CH ₃ H ₃ C C CH ₃ O CH ₃ CH ₃ C CH ₃ O CH ₃ CH ₃ C CH ₃ O CH ₃ | 86-92 | 74,31 8,02 74,26 8,16 | 49 |

50

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| 5 | Tuocii | c 1. (Foresetzung) | | | | |
|----|----------|--|--------------|----------------------|---------------------|--------------|
| | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), (berechnet | H (%) /gefunden) | Ausbeute (%) |
| 15 | 105 | H ₃ C CH ₃ O H H ₃ C C CH ₃ O OH H ₃ C CH ₃ O OH | 132-135 | 75,36 75,05 | 7,91 7,90 | 90 |
| 25 | 106 | H ₃ C CH ₃ O H CH ₃ OH H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ OH | Harz | 76,06 76,00 | 8,35 8,35 | ~100 |
| 30 | 107 | H ₃ C CH ₃ O | 54-60 | 77,73 77,75 | 9,94 9,96 | 89 |
| 40 | 108 | H ₃ C CH ₃ | Harz | 78,06 78,11 | 10,12 10,16 | 80 |
| 40 | <u> </u> | I | L | L | | L |

50

⁵ Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
|-----|--|--------------|---|--------------|
| 109 | H ₃ C CH ₃ O CH ₂ O | 130-142 | 74,12 7,60 74,02 7,67 Diastereomeren- Gemisch | 58 |
| 110 | H ₃ C - C - C H ₃ H ₃ C - C - C H ₃ O C H ₂ / ₄ | Harz | Charakterisiert durch 1 H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,78 ppm Diastereomeren- Gemisch | 47 |
| 111 | $X_1 = -X_1$ | 248-251 | 75,14 6,98 75,04 7,04 Diastereomeren- Gemisch | 87 |
| 112 | H ₃ C CH ₃ | Harz | 74,31 8,02 74,29 8,12 Diastereomeren- Gemisch | 32 |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| 5 | Taocin | e 1. (Portsetzung) | | | • |
|----------|--------|--|--------------|---|--------------|
| | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
| 10 | 113 | H ₃ C - CH ₃ O H O CH ₂ CH ₂ H ₃ C - C - CH ₃ O O H O O O O O O O O O O O O O O O O | Harz | Charakterisiert durch ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,78 ppm Diastereomeren- Gemisch | 43 |
| 20 | 114 | H ₃ C CH ₃ O O H n-H ₆ C ₄ O CH ₃ CH ₄ | 77. | 74,33 8,60 | |
| 25 | 114 | H ₃ C - C - CH ₃ H' OH | Harz | 74,28 8,58 Diastereomeren- Gemisch | 23 |
| 30 35 | 115 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 137-140 | 76,60 8,47 76,59 8,50 | 65 |
| | | H ₃ c ^{~1} cH ₃ | | | |
| 40 | 116 | H ₃ C CH ₃ O CH ₂ H ₃ C CH ₃ O CH ₂ H ₃ C CH ₃ CH ₃ CH ₃ | 145-163 | 73,73 7,38 73,70 7,40 Diastereomeren- | 77 |
| 45 | | | | Gemisch | |

50

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
|-----|---|--------------|--|--------------|
| 117 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 127-129 | 75,97 8,05 76,01 8,00 | 75 |
| 118 | H ₃ C - C - CH ₃ | 98-100 | 71,72 6,57 71,53 6,71 | 43 |
| 119 | OH* CH3 | Harz | Charakterisiert durch 1 H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,79 ppm | 58 |
| 120 | CH ₃ CH ₂ O - P CH ₂ CH ₃ CH ₂ O - P CH ₂ | Harz | Charakterisiert durch ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,80 ppm | 83 |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| 122 H ₃ C - C - CH ₃ O O O O O O O O O O O O O O O O O O O | ٠. | | | | |
|--|----|-----|--|---------|----|
| 121 | | Nr. | Verbindung | | |
| 122 | | 121 | H ₃ C - C - CH ₃ | Oel | 86 |
| 123 H ₃ C C C C C C C C C C C C C C C C C C C | | 122 | H ₃ C - C - CH ₃ O O O | 102-105 | 91 |
| $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | | 123 | H³C - Ċ - CH³ | 85-89 | 45 |
| | | 124 | H ₃ C - C - CH ₃ 0 0 0 | Harz | 81 |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| 5 | | or. (Forestzung) | | | |
|----------|-----|--|--------------|---|--------------|
| | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
| 15 | 125 | H ₃ C CH ₃ O H H ₃ C C - CH ₃ O O O CH ₃ O CO CH ₃ O CO CH ₃ O CO | 54-57 | 77,38 9,74 77,31 9,74 | 88 |
| 20 | 126 | H ₃ C, CH ₃ O, O H H ₃ C, CH ₃ O, O H H ₃ C, CH ₃ O, O O O O O O O O O O O O O O O O O O | 93-98 | Charakterisiert durch 1 H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,77 ppm | 22 |
| 25 | 120 | X ₄ = X | 73 70 | Diastereomeren- Gemisch | 22 |
| 30 35 | 127 | CH ₃ H ₃ C -C-CH ₃ | Harz | Charakterisiert durch H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,76 ppm Diastereomeren- Gemisch | 28 |
| 40 | 128 | H ₃ C, CH ₃ O, H, CH ³ H ₃ C, CH ³ O, CH ³ H ₃ C, CH ³ O, CH ³ H ₃ C, CH ³ O, CH ³ | Harz | Charakterisiert durch 1 H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,78 ppm | 70 |
| 45 | | Ċн₃ | | Diastereomeren- Gemisch | |

50

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| _ | | | | | |
|----|-----|---|--------------|---|--------------|
| 5 | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%), N (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
| 10 | 129 | H ₃ C CH ₃ O H H ₃ C C CH ₃ O O O | 115-121 | 71,05 7,57 3,19 70,81 7,71 2,77 | 52 |
| 15 | | сн ₃ г н. ^N _сн ₃ | | ,, = 2,,, | |
| 20 | 130 | H ₃ C CH ₃ 0 O H H ₃ C C C CH ₃ 0 O C C O C C C C CH ₃ 0 O C C O C C C C C C C C C C C C C C C | 142-144 | 67,58 7,49 5,63 | 59 |
| 25 | 130 | H ₃ C-C-CH ₃ H C _C O CH ₃ H ₃ C N CH ₃ | 172-174 | 67,54 7,31 5,60 | 39 |
| | | H3C CH3 0-40 H | | C (%), H (%), S (%) (berechnet/gefunden) | |
| 30 | 131 | H ₃ C - C - CH ₃ | Harz | 71,50 7,33 3,53 71,28 7,35 3,48 | 88 |
| 35 | | | | Diastereomeren- Gemisch | |
| | | H ₃ C, CH ₃ O, CH ₂ O, H, H, CH ₂ O, C | | 72,08 7,78 | |
| 40 | 132 | н ₃ с-с-сн ₃ | 67-82 | 72,11 7,80 | 66 |
| | | | | Diastereomeren- Gemisch | |
| 45 | | | | | |

50

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| 5 | |
|---|--|
| | |

| Nr. | Verbindung | Smp. | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
|-----|---|---------|--|--------------|
| 133 | H ₃ C CH ₃ O H H ₃ C C C CH ₃ O O H | 127-132 | 76,52 7,04 76,36 7,03 | 56 |
| 134 | $\begin{bmatrix} H_3C & CH_3 & O & O & H & O & \\ H_3C & C & CH_3 & O & O & H & O & \\ H_3C & C & CH_3 & CH_3 & CH_3 & O & O & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & &$ | 94-97 | 75,14 6,98 74,95 7,07 Diastereomeren- Gemisch | 91 |
| 135 | H ₃ C, C, CH ₃ H ₃ C, C, CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH] 2 | 212-218 | 75,56 7,66 75,39 7,71 Diastereomeren- Gemisch | 90 |
| 136 | CH3 | Harz | Charakterisiert durch H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 5,02 ppm | 69 |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| 3 | | (| | | |
|----------|-----|--|--------------|---|--------------|
| | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
| 10 | 137 | n-H ₂₉ C ₁₄ CH ₃ O H H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ CH ₃ | 68-71 | 76,85 9,67 76,64 9,70 Diastereomeren- Gemisch | 81 |
| 20 | 138 | H ₃ C CH ₃ O O H H ₃ C C C CH ₃ H ₃ C O | Harz | Charakterisiert durch 1 H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,77 ppm | 58 |
| 25 | | CH ₃ | | Diastereomeren- Gemisch | |
| 30 | 139 | H CH3 | 88-96 | 75,60 7,61 75,53 7,66 | 49 |
| 35 40 | 140 | H ₃ C CH ₃ O H OCH ₃ H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ CH ₃ | 94-97 | 71,34 7,54 71,26 7,61 | 34 |
| 45 | | | | | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

50

| 5 | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%), S (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
|----------|-----|--|--------------|--|--------------|
| 10 15 | 141 | H ₃ C CH ₃ O H* H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ O C O CH ₃ H ₂ C C CH ₃ | Harz | Charakterisiert durch 1 H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,78 ppm | 86 |
| 20 | 142 | $H_{3}C$ CH_{3} O $H_{3}C$ CH_{3} | Harz | Charakterisiert durch ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (H*) = 4,80 ppm | 89 |
| 30 | 143 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | Harz | 72,96 8,06 4,75 72,83 8,13 4,75 | 63 |
| 40 | 144 | $H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} O \xrightarrow{O} H O X_{8}$ $H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} C \xrightarrow{CH_{3}} C \xrightarrow{CH_{3}} C \xrightarrow{CH_{3}} C \xrightarrow{CH_{3}} C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CCH_{3}} C \xrightarrow{CH_{3}} C C$ | 114-115 | 76,19 8,20 76,13 8,32 | 50 |

Beispiel 10: Herstellung von 4-(2-Hydroxyethoxy)mandelsäure (Verbindung (201), Tabelle 2).

In einen 6,3 Liter fassenden Autoklaven werden 1040,8 g (5,00 Mol) 4-Hydroxymandelsäure Natriumsalz Monohydrat, 10,0 g (0,25 Mol) Natriumhydroxid und 1000 ml Wasser gegeben. Der Autoklav wird mit Stickstoff gespült und danach werden 330,4 g (7,50 Mol) Ethylenoxid zugepresst. Der Inhalt wird unter Rühren während 2 Stunden langsam auf 95°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur noch 2 Stunden nachgerührt. Das noch warme Reaktionsgemisch wird umgegossen, bei 95°C mit 540 ml (ca. 5,5 Mol) 32 %iger Salzsäure angesäuert und durch langsames Abkühlen auf ca. + 10°C auskristallisiert. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit 1000 ml kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultieren 948 g (89 %) 4-(2-Hydroxyethoxy)mandelsäure, Smp. 162-164°C (Verbindung (201), Tabelle 2).

In Analogie zu Beispiel 10 wird ausgehend von 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-mandelsäure Natriumsalz (Beispiel 13) die Verbindung (202) (Tabelle 2) hergestellt. Wird anstelle von Ethyl noxid Propylenoxid oder Cyclohexenoxid verwendet, werden die Verbindungen (206) und (207) (Tabelle 2) erhalten.

Beispiel 11: Herstellung von 4-(2-Hydroxyethoxy)-3-methyl-mandelsäure (Verbindung (203), Tabelle 2).

Zu einer auf 70°C erwärmten Lösung von 18,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-3-methyl-mandelsäure (Beispiel 13), 4,0 g (100 mMol) Natriumhydroxid und 13,4 ml (200 mMol) 2-Chlorethanol in 60 ml Wasser wird während einer Stunde eine Lösung von 8,0 g (200 mMol) Natriumhydroxid in 15 ml Wasser zugetropft. Anschliessend werden nochmals 6,7 ml (100 mMol) 2-Chlorethanol und 4,0 g (100 mMol) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten wird das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Es werden 23,0 g (~100 %) 4-(2-Hydroxyethoxy)-3-methyl-mandelsäure als gelbliches Harz erhalten (Verbindung (203), Tabelle 2).

In Analogie zu Beispiel 11 wird ausgehend von 4-Hydroxy-3-methoxy-mandelsäure (Beilstein, 10 IV, 2034) die Verbindung (208) erhalten (Tabelle 2).

Beispiel 12: Herstellung von 4-(2-Hydroxy-3-phenoxypropoxy)-mandelsäure (Verbindung (204), Tabelle 2).

Zu einer Suspension von 10,4 g (50 mMol) 4-Hydroxymandelsäure Natriumsalz Monohydrat und 300 mg (5,0 mMol) Kaliumhydroxid in 25 ml Methanol wird 7,5 g (50 mMol) 2,3-Epoxypropyl-phenylether (Phenylglycidether) gegeben und während 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das homogene Reaktionsgemisch mit 300 ml Wasser verdünnt, mit 25 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Es resultieren 8,4 g (53 %) 4-(2-Hydroxy-3-phenoxypropoxy)-mandelsäure als gelbliches Harz (Verbindung (204), Tabelle 2).

In Analogie zu Beispiel 12 wird ausgehend von 1,2-Butylenoxid anstelle von 2,3-Epoxypropyl-phenylether die Verbindung (205) (Tabelle 2) erhalten.

Beispiel 13: Herstellung substituierter 4-Hydroxy-mandelsäuren:

0,30 Mol Ausgangsphenol (beispielsweise 2,6-Dimethyl-phenol, o-Kresol, 2-tert-Butylphenol oder 2-Isopropyl-3-methyl-phenol) wird in 150 ml 2N Natriumhydroxid-Lösung unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Nach Abkühlen auf +5°C werden 4,8 g (0,12 Mol) Natriumhydroxid und 13,3 ml (0,12 Mol) 50 %wässrige Glyoxylsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch während 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach jeweils 4 Stunden werden zweimal weitere 0,12 Mol Natriumhydroxid und Glyoxylsäure zugegeben (total 0,36 Mol). Das Reaktionsgemisch wird anschliessend noch 12 Stunden gerührt, dann mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert und mit zweimal 75 ml Petrolether gewaschen. Die wässrige Phase wird nun mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Ether mehrmals extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Es werden so die folgenden Präparate erhalten: 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-mandelsäure, Smp. 132-135°C (85 %); 4-Hydroxy-3-methyl-mandelsäure, Smp. 115-120°C, Ausbeute 55 %; 4-Hydroxy-3-tert-butyl-mandelsäure, Smp. 156-158°C, Ausbeute 26 %; und 3-Isopropyl-4-hydroxy-2-methyl-mandelsäure, Smp. 114-119°C, Ausbeute 20 %.

45

20

50

Tabelle 2:

| 5 | Tabelle | 2: | | | |
|----|---------|---|--------------|--|--------------|
| | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) |
| 15 | 201 | ноос сн-{осн ₂ сн ₂ он но | 162-164 | 56,60 5,70 56,55 5,73 | 89 |
| 20 | 202 | HOOC CH-CH3 OCH2CH2OH | 145-148 | 59,99 6,71 60,21 6,75 | 57 |
| 25 | | °CH₃ | | 00,21 0,73 | |
| 30 | 203 | ноос сн- осн ₂ сн ₂ он | Harz | Charakterisiert durch H-NMR (DMSO-d ₆) $\delta(H^*) = 4,91 \text{ ppm}$ | ~100 |
| | | | | <u> </u> | 1 |
| 40 | 204 | HOOC CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH | Harz | Charakterisiert durch H-NMR (DMSO-d ₆) δ(H*) = 4,95 ppm Diastereomeren- | 1 |
| 45 | | | <u></u> | Gemisch | |

55

Tabelle 2: (Fortsetzung)

| _ | Tubble 2. (1 of weeding) | | | | | | | |
|----|--------------------------|--|--------------|---|--------------|--|--|--|
| 5 | Nr. | Verbindung | Smp. (°C) | C (%), H (%) (berechnet/gefunden) | Ausbeute (%) | | | |
| 15 | 205 | HOOC HO CH ₂ CH ₃ | 150-205 | Charakterisiert durch ¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ(H [*]) = 4,83 ppm Diastereomeren- Gemisch | 40 | | | |
| 20 | 206 | ноос сн- сн ₂ сн он | 138-145 | 58,40 6,24 58,27 6,21 Diastereomeren- Gemisch | 71 | | | |
| 30 | 207 | ноос сн- | 150-160 | Charakterisiert durch ¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ(H*) = 4,93 ppm Diastereomeren- Gemisch | 69 | | | |
| 40 | 208 | ноос Сн—́ ОСН₂СН₂ОН но | Harz | Charakterisiert durch ¹ H-NMR (DMSO-d ₆) $\delta(H^*) = 4,94 \text{ ppm}$ | 30 | | | |

Beispiel 14: Stabilisierung von Polypropylen bei Mehrfachextrusion.

45

50

1,3 kg Polypropylenpulver (Profax 6501), das mit 0,025 % Irganox® 1076 (3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionsäure-n-octadecylester) vorstabilisiert wurde, (mit einem bei 230°C und mit 2,16 kg gemessenen Schmelzindex von 3,2) werden gemischt mit 0,05 % Irganox® 1010 (Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat), 0,05 % Calciumstearat, 0,03 % DHT 4A® (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., [Mg_{4,5}Al₂(OH)₁₃CO₃.3,5 H₂O]) und 0,015 % Verbindung aus Tabelle 1. Diese Mischung wird in einem Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 20 mm und einer Länge von 400 mm mit 100 Umdrehungen pro Minute extrudiert, wobei die 3 Heizzonen auf die folgenden Temperaturen eingestellt werden: 260, 270, 280°C. Das Extrudat wird zur Kühlung durch ein Wasserbad gezogen und anschliessend granuliert. Dieses Granulat

wird wiederholt extrudiert. Nach 3 Extrusionen wird der Schmelzindex gemessen (bei 230°C mit 2,16 kg). Grosse Zunahme des Schmelzindex b deutet starken Kettenabbau, also schlechte Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:

5

Tabelle 3: (Fortsetzung)

| | | | 140020 5. (1 0160 | |
|----|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| 10 | Verbindung aus Tabelle 1 | Schmelzindex nach 3 Extrusionen | Verbindung aus Tabelle 1 | Schmelzindex nach 3 Extrusionen |
| ,, | | 17,1 | | 17,1 |
| | 101 | 6,1 | 121 | 5,6 |
| 15 | 103 | 5,6 | 122 | 5,8 |
| | 104 | 5,7 | 123 | 5,6 |
| 20 | 105 | 5,4 | 124 | 5,8 |
| | 106 | 6,0 | 126 | 6,0 |
| | 109 | 5,4 | 128 | 5,7 |
| 25 | 111 | 5,7 | 133 | 6,0 |
| | 114 | 5,5 | 134 | 5,9 |
| 30 | 116 | 5,7 | 139 | 5,7 |
| JU | 117 | 5,6 | 141 | 5,9 |
| | 118 | 5,3 | | |

Beispiel 15: Stabilisierung von Polyethylen während der Verarbeitung.

100 Teile Polyethylenpulver (Lupolen® 5260 Z) werden mit 0,05 Teilen Pentaerythrittetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 0,05 Teilen Tris-(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-phosphit und 0,05 Teilen Verbindung aus Tabelle 1 gemischt und in einem Brabender Plastographen bei 220°C und 50 Umdrehungen pro Minute geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Im Verlauf der Knetzeit beginnt das Polymere nach längerer Konstanz zu vernetzen, was anhand der raschen Zunahme des Drehmoments festgestellt werden kann. In der Tabelle 4 ist die Zeit bis zur merklichen Zunahme des Drehmoments als Mass der Stabilisatorwirkung angegeben. Je länger diese Zeit ist, desto besser ist die Stabilisatorwirkung.

50

45

35

Tabelle 4:

Tabelle 4: (Fortsetzung)

| 5 | Verbindung aus Tabelle 1 | Zeit bis zum Anstieg von Drehmoment (Min) | Verbindung aus Tabelle 1 | Zeit bis zum Anstieg von Drehmoment (Min) |
|----|-----------------------------|--|-----------------------------|--|
| | | 9,5 | | 9,5 |
| 10 | 101 | 25,0 | 123 | 29,0 |
| | 103 | 24,5 | 124 | 27,5 |
| | 105 | 28,0 | 125 | 26,5 |
| 15 | 107 | 28,5 | 126 | 28,5 |
| | 109 | 26,0 | 128 | 25,5 |
| 20 | 111 | 30,0 | 130 | 26,0 |
| 20 | 113 | 29,0 | 132 | 25,0 |
| | 114 | 28,0 | 133 | 28,0 |
| 25 | 115 | 35,5 | 134 | 29,0 |
| | 116 | 27,0 | 135 | 27,5 |
| | 121 | 29,0 | 137 | 27,0 |
| 30 | 122 | 29,5 | 141 | 27,0 |

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (1)

worin, wenn m 1 ist,

 $R_1 \ Wasserstoff, \ C_1-C_{25}-Alkanoyl, \ C_3-C_{25}-Alkanoyl, \ durch \ Sauerstoff, \ Schwefel \ oder \ >N-R_{16} \ unterbrochenes \ C_3-C_{25}-Alkanoyl; \ durch \ eine \ Di(C_1-C_6-alkyl)phosphonatgruppe substituiertes \ C_2-C_{25}-Alkanoyl; \ C_6-C_9-Cycloalkylcarbonyl, \ Thenoyl, \ Furoyl, \ Benzoyl \ oder \ durch \ C_1-C_{12}-Alkyl \ substituiertes \ Benzoyl;$

55

50

$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

O O O O
$$-\ddot{C} - R_{21} - \ddot{C} - R_{11}$$
 oder $-\ddot{C} - R_{22} - R_{23}$

bedeutet, und wenn m 2 ist, R₁

10

20

30

35

40

45

55

darstellt, und wenn m 3 bedeutet, $R_1 C_4$ - C_{18} -Alkantricarbonyl, C_9 - C_{18} -Aryltricarbonyl,

oder

darstellt, und wenn m 4 ist, $R_1 C_{6}$ - C_{18} -Aryltetracarbonyl bedeutet, R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig von-

einander Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_2 5-Alkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C5- C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_1 8-Alkoxy, C_1 - C_1 8-Alkylthio, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_2 6-Alkanoyloxy, C_1 - C_2 6-Alkanoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{18} unterbrochenes C_3 - C_2 5-Alkanoyloxy; C_8 - C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C_1 - C_1 2-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_3 und R_4 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, R_4 zusätzlich - $(CH_2)_n$ - COR_{11} darstellt, oder wenn R_3 , R_6 , R_8 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2)

10

15

5

20

bedeutet, worin R_1 wie oben für m=1 angegeben definiert ist, R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)

25

$$R_{2}$$
 R_{3}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{7}
 R_{8}
 R_{10}
 R_{9}
 R_{17}
 R_{17}
 R_{19}
 R_{19}

30

35

darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet und R_1 wie oben für m=1 angegeben definiert ist,

 R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy darstellen, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} Wasserstoff ist, R_{11} Hydroxy,

40

C1-C18-Alkoxy oder

45

55

$$-N_{R_{15}}^{R_{14}}$$

50 bedeutet,

 R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, CF_3 , C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R_{12} und R_{13} zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_5 - C_8 -Cycloalkylidenring bilden;

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellen,

R₁₆ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl bedeutet,

R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt,

R₁₈ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₈ unterbrochenes C₂-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1

EP 0 591 102 A1

bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl; durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{16} unterbrochenes unsubstituiertes od r am Phenylrest durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_{25} -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_5 - C_{12} -Cycloalkylenring bilden; oder wenn R_6 , R_{17} und R_{19} Wasserstoff sind, R_4 nicht den Rest der Formel (2) darstellt, m 1 und R_1 wie oben für m = 1 angegeben definiert ist, R_{18} zusätzlich einen Rest der Formel (4)

$$R_{2}$$
 R_{3}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{7}
 R_{8}
 R_{8}
 R_{10}
 R_{9}
 R_{10}
 R_{9}
 R_{10}
 R

bedeutet.

5

10

15

20

25

35

45

50

R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Aikyl darstellt,

R₂₀ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

 R_{21} eine direkte Bindung, C_1 - C_{18} -Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{16} unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alylen; C_2 - C_{18} -Alkenylen, C_2 - C_{20} -Alkyliden, C_7 - C_{20} -Phenylalkyliden, C_5 - C_8 -Cycloalkylen, C_7 - C_8 -Bicycloalkylen, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenylen,

30 darstellt,

R₂₂ Sauerstoff, -NH- oder

bedeutet,

40 R₂₃ C₁-C₁₈-Alkyi oder Phenyl ist,

R₂₄ C₂-C₁₈-Alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen oder Phenylen darstellt,

R₂₅ eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkylen bedeutet,

M ein r-wertiges Metallkation ist,

m 1, 2, 3 oder 4 darstellt, wobei, wenn m 2,3 oder 4 ist, R₆ Wasserstoff bedeutet;

n 0, 1 oder 2 und

r 1,2 oder 3 darstellt.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin,

wenn m 1 ist,

 R_1 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_{18} -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder N- R_{18} unterbrochenes C_3 - C_{18} -Alkanoyl; durch eine Di(C_1 - C_8 -alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C_2 - C_{18} -Alkanoyl; C_8 - C_9 -Cycloalkylcarbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder durch C_1 - C_8 -Alkyl substituiertes Benzoyl;

hedeutet

5

10

20

30

35

40

 R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_{18} -Alkanoyloxy, C_1 - C_{18} -Alkanoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, oder wenn R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

 R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} Wasserstoff ist, R_{12} und R_{13} Methylgruppen sind oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_5 - C_8 -Cycloalkylidenring bilden,

 R_{18} Wasserstoff, Phenyl, $C_1\text{-}C_{18}\text{-}Alkyl$, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\gt N$ - R_{18} unterbrochenes $C_2\text{-}C_{18}\text{-}Alkyl$; Benzyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\gt N$ - R_{18} unterbrochenes $C_7\text{-}C_{18}\text{-}Phenylalkyl$ bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 $C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl$ substituierten $C_5\text{-}C_8\text{-}Cycloalkylenring}$ bilden, R_{21} eine direkte Bindung, $C_1\text{-}C_{12}\text{-}Alkylen$, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\gt N$ - R_{18} unterbrochenes $C_2\text{-}C_1\text{-}Alkylen$; $C_2\text{-}C_1\text{-}Alkylen$, $C_7\text{-}C_1\text{-}Phenylalkyliden}$, $C_7\text{-}C_8\text{-}Bicycloalkylen}$ oder Phenylen darstellt,

R₂₄ C₂-C₁₂-Alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen oder Phenylen bedeutet, und

- 45 R₂₅ eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkylen darstellt.
 - 3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin mindestens zwei der Reste R_2 , R_3 , R_4 und R_5 Wasserstoff sind.
- $_{50}$ 4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R_3 und R_5 Wasserstoff sind.
 - Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy darstellen, oder ferner die Reste R₂ und R₃ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden.
- ⁵⁵ 6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin m 1 oder 2 bedeutet.
 - Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel

unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkyl; durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_7 - C_{12} -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen C_6 - C_8 -Cycloalkylenring bilden.

 Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin, wenn m 1 ist,

 R_1 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_{12} -Alkanoyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C_3 - C_{12} -Alkanoyl; durch eine Di(C_1 - C_6 -alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C_2 - C_{12} -Alkanoyl; C_6 - C_9 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl,

10

15

$$\begin{array}{c} & & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ &$$

20

25

35

30 bedeutet,

 R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Alkanoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R_2 und R_3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, oder wenn R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

 R_{12} und R_{13} Methylgruppen sind oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen C_{6} - C_{8} -Cycloalkylidenring bilden,

 R_{18} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkyl; durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_7 - C_{12} -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen C_5 - C_8 -Cycloalkylenring bilden,

40 R₂₁ C₁-C₁₂-Alkylen, Phenylen oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkylen darstellt,

R₂₃ C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet,

R₂₄ C₂-C₁₂-Alkylen, oder Phenylen darstellt,

R₂₅ C₁-C₈-Alkylen oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₈-Alkylen bedeutet, und

m 1, 2 oder 3 darstellt.

Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin, wenn m 1 ist.

 R_1 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_4 -Alkenoyl, durch eine Di(C_1 - C_4 -alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C_2 - C_4 -Alkanoyl; Cyclohexylcarbonyl, Benzoyl,

50

EP 0 591 102 A1

10 oder

O --- C - R₂₂-- R₂₃

15

bedeutet, und wenn m 2 ist, R₁

20

30

55

25 darstellt

R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet,

R₃ Wasserstoff ist, oder ferner die Reste R₂ und R₃ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden,

 R_4 C_1 - C_4 -Alkyl oder Cyclohexyl darstellt, oder wenn R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet, worin R_1 wie oben für m = 1 angegeben definiert ist,

R₅ Wasserstoff bedeutet,

 R_8 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3) darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet und R_1 wie oben für m = 1 angegeben definiert ist,

R7 Wasserstoff bedeutet.

R₈ und R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy darstellen, R₁₀ Wasserstoff bedeutet,

 R_{12} und R_{13} Methylgruppen sind oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cyclohexylidenring bilden,

R₁₇ Wasserstoff darstellt,

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₈-Alkyl; oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R₁₈ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Cyclohexylenring bilden,

R₁₉ Wasserstoff darstellt,

 R_{20} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist,

45 R₂₁ C₁-C₆-Alkylen, durch Schwefel unterbrochenes C₂-C₆-Alkylen; oder Phenylen darstellt, R₂₂-NH- oder

50 N - C - NH- R₂₃

bedeutet, R₂₃ C₁-C₄-Alkyl darstellt, R₂₄ C₄-C₈-Alkylen bedeutet,

m 1 oder 2 darstellt, und n 0 oder 2 bedeutet. 10. Zusammensetzung nthaltend

5

10

15

25

30

35

40

45

50

- a) ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenes organisches Material und
- b) mindestens eine Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1.
- 11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin die Komponente a) ein synthetisches Polymer ist.
- 12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin die Komponente b) in einer Menge von 0,0005 bis 5 % bezogen auf das Gewicht der Komponente a) vorliegt.
- Zusammensetzungen gemäss Anspruch 10, enthaltend zusätzlich ein organisches Phosphit oder Phosphonit.
 - 14. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel (1) als Stabilisatoren für organische Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.
 - 15. Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, dadurch gekennzeichnet, dass man diesem mindestens eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel (1) einverleibt oder auf dieses aufbringt.
- 20 16. Verbindungen der Formel (9)

HOOC
$$R_{10}$$
 R_{10} R_{9} R_{17} R_{18} R_{19} R_{19} R_{19} R_{19} R_{19} R_{19}

worin R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy darstellen, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} Wasserstoff ist, und, wenn R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} gleichzeitig Wasserstoff sind, entweder R_{17} , R_{18}^1 oder R_{19} von Wasserstoff verschieden ist, R_{18} Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl bedeutet,

R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt,

 R_{16}^{*} Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl; C_1 - C_{25} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_2 - C_{25} -Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylring durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl; durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{16} unterbrochenes unsubstituiertes oder am Phenylring durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_{25} -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{16}^{*} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_5 - C_{12} -Cycloalkylenring bilden; oder wenn R_{17} und R_{19}^{*} Wasserstoff sind, R_{16}^{*} zusätzlich einen Rest der Formel (10)

HOOC
$$R_{10}$$
 R_{10} R_{9} H H R_{25} OH (10)

55 bedeutet,

R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt, und

 R_{25} eine direkte Bindung, C_1 - C_{18} -Alkylen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{18} unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkylen bedeutet.

17. Verbindungen gemäss Anspruch 16, worin

 R_{16}^{*} Wasserstoff, Phenyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl; Benzyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{16} unterbrochenes C_7 - C_{18} -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{16}^{*} zusammen mit den Kohl instoffatomen, an die sie gebunden sind einen unsubstituiert in oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_6 - C_8 -Cycloalkylenring bilden, und R_{26} eine direkte Bindung, C_1 - C_{12} -Alkylen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder >N- R_{16} unterbrochenes C_2 -

- C₁₂-Alkylen bedeutet.
- 18. Verbindung gemäss Anspruch 16, worin R_7 und R_{10} Wasserstoff sind.
- 19. Verbindung gemäss Anspruch 16, worin

R₁₇ Wasserstoff darstellt,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

 R_{18}^1 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkyl; durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_7 - C_{12} -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{17} und R_{18}^1 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen C_5 - C_8 -Cycloalkylenring bilden, und R_{25} C_1 - C_8 -Alkylen oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkylen bedeutet.

20. Verbindung gemäss Anspruch 16, worin

R₇, R₁₀, R₁₇ und R₁₉ Wasserstoff darstellen, und

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₈-Alkyl; durch Sauerstoff unterbrochenes C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₇ und R₁₈ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Cyclohexylenring bilden.

21. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (6),

HOOC
$$R_{10}$$
 R_{9} H R_{17} OH (6) R_{18} R_{19}

worin die allgemeinen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind und, wenn R_{17} und R_{19} Wasserstoff sind, R_{18} zusätzlich einen Rest der Formel (10)

bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine 4-Hydroxymandelsäure der Formel (11) mit einem Epoxid der Formel (12),

EP 0 591 102 A1

(11) HOOC
$$R_{10}$$
 R_{10} R_{10} R_{10} R_{17} R_{18} (12)

worin die Reste R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{17} , R_{18} und R_{19} die gleiche Bedeutung haben wie für Formel (1) in Anspruch 1, und wenn R_{17} und R_{19} Wasserstoff sind, R_{18} in Formel (12) zusätzlich einen Rest der Formel (10) oder einen Rest der Formel (16)

bedeutet, zu Verbindungen der Formel (6) umgesetzt wird.

- 22. Verfahren gemäss Anspruch 21, worin R₁₈ die gleiche Bedeutung hat wie für Formel (1) in Anspruch 1.
- 23. Verfahren gemäss Anspruch 21, worin das Epoxid Ethylenoxid ist.
 - 24. Verfahren gemäss Anspruch 21, worin das Epoxid in einem molaren Ueberschuss von 1 bis 80 %, insbesondere 10 bis 60 %, bezüglich der eingesetzten 4-Hydroxymandelsäure der Formel (11) verwendet wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 93 81 0651

| | EINSCHLÄGIG | E DOKUN | MENTE | | | | |
|---|--|-----------------------------|------------------------------|---|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokume der maßgeblic | nts mit Angabe ben Teile | t, soweit erforderlich, | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL5) | | |
| D,Y | EP-A-0 415 887 (CIB * das ganze Dokumen | A-GEIGY t * | AG) | 1-24 | C07D307/83 C07C59/64 | | |
| Y D D | WO-A-80 01566 (SAND * Ansprüche * & US-A-4 325 863 & US-A-4 338 244 | OZ AG) | | 1-24 | C08K5/15 | | |
| ٨ | EP-A-0 078 241 (CIB * Ansprüche * | A-GEIGY | AG) | 1-24 | | | |
| P,Y | GB-A-2 257 141 (CIE * Ansprüche * | A-GEIGY | AG) | 1-24 | | | |
| P,Y | GB-A-2 257 140 (CIE * Ansprüche * | A-GEIGY | AG) | 1-24 | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) | | |
| | | | | | C07D C07C C08K | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| Der ve | orliegende Recherchenbericht wurd | ie für alle Pate | ntansprüche erstellt | | | | |
| | Recherchement | Abe | chlufdatum der Recherche | | Prefer | | |
| | DEN HAAG | 3 | 0. November 19 | 993 CI | houly, J | | |
| X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet X: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer D: in der Ama | | | | tdokument, das je meldedatum verb dung angeführtes rlinden angeführt | es Dokument | | |
| O : aid | hischriftliche Offenbarung ischenliteratur | | & : Mitglied der Dokument | & : Mitglied der gleichen Patentfamille, übereinstimmendes Dokument | | | |

m m41 31400 01